

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Inventors: M. UGAJI, et al.

Application No.: New Patent Application

Filed: November 25, 2003

For: SOLID ELECTROLYTE AND ALL-SOLID BATTERY USING THE  
SAME

CLAIM FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

Sir:

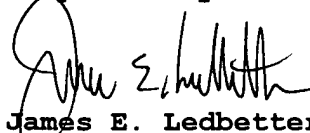
The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified application and the priority provided in 35 USC 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2002-344470, filed November 27, 2002.

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 USC 119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,



James E. Ledbetter  
Registration No. 28,732

Date: November 25, 2003

JEL/apg  
Attorney Docket No. L7990.03106  
STEVENS, DAVIS, MILLER & MOSHER, L.L.P.  
1615 L Street, NW, Suite 850  
P.O. Box 34387  
Washington, DC 20043-4387  
Telephone: (202) 785-0100  
Facsimile: (202) 408-5200

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 2 7 日  
Date of Application:

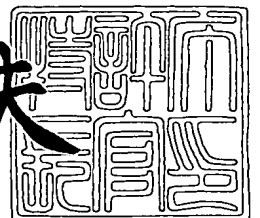
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 7 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 4 4 7 0 ]

出 願 人                      松下電器産業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 5 7 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140061

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 宇賀治 正弥

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 美濃 辰治

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 柴野 靖幸

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

    【氏名】 伊藤 修二

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100072431

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 石井 和郎

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解質

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チッ化リン酸リチウムと遷移金属元素とを含むことを特徴とする固体電解質。

【請求項 2】 前記遷移金属元素が T i、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、N b、M o、R u、A g、T a、W、P t および A u よりなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質。

【請求項 3】 前記遷移金属元素の含有率が、リン原子に対して 0.01～0.50 原子%であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、全固体電池、特に全固体薄膜リチウム二次電池に用いられる固体電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、パーソナルコンピュータおよび携帯電話などのポータブル機器の開発にともない、その電源として電池の需要は非常に大きくなってきている。特に、リチウム二次電池は、リチウムが小さな原子量を持ちかつ大きいイオン化エネルギーを有することから、高エネルギー密度を得ることができる電池として各方面で盛んに研究が行われている。

【0003】

これらの用途に用いられる電池においては、電解質に液体を使用しているため、電解質の漏液などの問題を完全に解決することは難しい。さらに、リチウム二次電池に関しては、そのエネルギー密度が高いことから、電池に異常が生じた際には電池が発熱する恐れもある。そのため、電解質が不燃性である必要が出てきている。

【0004】

こうした問題を解決するものとして、液体の電解質に代えて固体電解質を用いる全固体電池が挙げられる。この電池の構成要素はすべて固体であるため、電池の信頼性が向上するだけでなく、電池をより小型化および薄型化することが可能となる。したがって、リチウム二次電池の場合でも、不燃性の固体材料で構成される固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の開発が望まれている。

#### 【0005】

全固体リチウム二次電池に用いられる固体電解質としては、例えばハロゲン化リチウム、窒化リチウム、リチウム酸素酸塩、およびこれらの誘導体などが知られている。特に、特許文献1で報告されているオルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) に窒素Nを導入して得られる窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$ :  $x = 2.8, 3, z + 2y = 7.8$ ) は、酸化物系の材料にも関わらず、 $1 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$  と非常に高いLiイオン伝導性を有する。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

米国特許第5, 597, 660号明細書

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記特許文献1記載の固体電解質である窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$ ) は、湿潤雰囲気下に放置しておくと、水分と反応して劣化し、イオン伝導性が著しく低下するという問題がある。この劣化は、リン原子(P)が+5価から還元され、窒化リン酸リチウムが分解することに由来していた。

#### 【0008】

このような劣化が起これば、全固体リチウム二次電池では、電気化学的な特性である充放電特性、保存特性および充放電サイクル特性などが低下してしまう。そこで、本発明は、窒化リン酸リチウムにおけるリン原子の還元をできるだけ抑制し、劣化しにくい固体電解質を提供することを目的とする。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

上述の課題を解決すべく、本発明は、チッ化リン酸リチウムと遷移金属元素と

を含むことを特徴とする固体電解質を提供する。

#### 【0010】

前記遷移金属元素としては、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuよりなる群から選択される少なくとも1種であるのが好ましい。

#### 【0011】

前記遷移金属元素の含有率は、リン原子に対して0.01～0.50原子%であるのが好ましい。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

本発明に係る固体電解質は、窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$ ) が遷移金属元素Tを含有することによって構成される。したがって、本発明に係る固体電解質は、式(1)：



(式中、 $a=2.6\sim3.0$ 、 $b=3.0\sim4.0$ 、 $c=0.1\sim0.6$ 、 $d=0.01\sim0.50$ ) で表される。

#### 【0013】

ここで、式(1)で表される固体電解質において、リチウム原子(Li)、リン原子(P)、酸素原子(O)および窒素原子(N)の価数は、それぞれ+1価、+5価、-2価および-3価となる。遷移金属元素Tは窒化リン酸リチウム中に金属の状態に取り込まれているため、0価とみなすことができる。

#### 【0014】

本発明に係る固体電解質においては、窒化リン酸リチウム ( $\text{Li}_x\text{P O}_y\text{N}_z$ ) 中に、遷移金属元素が遷移金属酸化物または遷移金属窒化物などの化合物の状態に含まれていてもよい。

#### 【0015】

遷移金属元素が遷移金属酸化物として存在している場合、本発明に係る固体電解質は、式(2)：



(式中、 $x = 2.6 \sim 3.0$ 、 $y = 3.0 \sim 4.0$ 、 $z = 0.1 \sim 0.6$ 、 $d = 0.01 \sim 0.50$ 、 $e = 0.005 \sim 0.175$ )で表すことができる。

【0016】

また、遷移金属元素が遷移金属窒化物として存在している場合、本発明に係る固体電解質は、式(3)：



(式中、 $x = 2.6 \sim 3.0$ 、 $y = 3.0 \sim 4.0$ 、 $z = 0.1 \sim 0.6$ 、 $d = 0.01 \sim 0.50$ 、 $e = 0.003 \sim 0.12$ )で表すことができる。

【0017】

窒化リン酸リチウム単独からなる固体電解質を湿潤雰囲気に放置しておくと、水分と容易に反応して劣化が生じてしまい、イオン伝導性が低下する。これは窒化リン酸リチウムに含まれる一部のリン原子(P)が、窒化リン酸リチウムの薄膜の作製中に+5価から還元されることに起因する。

【0018】

これに対し、本発明に係る固体電解質においては、遷移金属元素を含有させることで、リン原子(P)よりも高い還元性を有しかつ容易に価数に変化し得る遷移金属元素が優先的に還元される。これにより、窒化リン酸リチウム中のリン原子を+5価の状態に保持させることができる。

【0019】

遷移金属元素を含有する窒化リン酸リチウムからなる本発明に係る固体電解質は、従来の窒化リン酸リチウムと同じように、真空装置を用いた薄膜作製方法によって作製することができる。もちろん、真空装置を用いた作製方法以外の方法を用いても構わない。

【0020】

真空装置を用いる代表的な薄膜作製方法としては、蒸着法と窒素イオンを導入するイオンビーム照射を組み合わせた方法が挙げられる。この蒸着法としては、例えばマグネトロンまたは高周波などの手段によりターゲットを窒素( $\text{N}_2$ )でスパッタするスパッタリング法、抵抗により蒸着源を加熱して蒸着させる抵抗加熱蒸着法、電子ビームにより蒸着源を加熱して蒸着させる電子ビーム蒸着法、お



よびレーザーにより蒸着源を加熱して蒸着させるレーザーアブレーション法などが挙げられる。

#### 【0021】

ここで、本発明に係る固体電解質を作製するためには、ターゲットまたは蒸着源として、オルトリン酸リチウム ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) 以外に、遷移金属元素を導入するためのターゲットまたは蒸着源を用いる必要がある。

#### 【0022】

すなわち、例えばスパッタリング法の場合は、オルトリン酸リチウムターゲットと遷移金属元素ターゲットとを用いる。また、例えば抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法およびレーザーアブレーション法などの場合は、オルトリン酸リチウム蒸着源と遷移金属蒸着源とを用いる。

#### 【0023】

さらに、蒸着源にリン酸リチウムを用いる抵抗加熱蒸着法、および蒸着源に遷移金属を用いる電子ビーム蒸着法の、2種類の蒸着方法を組み合わせて蒸着を行うことも可能である。

#### 【0024】

また、遷移金属元素Tをそのまま蒸着源として用いても構わないが、遷移金属蒸着源として、例えば遷移金属酸化物または遷移金属窒化物を用いて蒸着を行い、薄膜中に遷移金属元素を酸化物または窒化物として導入しても構わない。特に、遷移金属酸化物においては遷移金属元素がすでに酸化された状態であるため、非常に還元され易くなっており都合がよい。

#### 【0025】

ここでいう遷移金属元素Tとして代表的なものは、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、銀 (Ag)、タンタル (Ta)、タングステン (W)、白金 (Pt)、および金 (Au) などが挙げられる。もちろん、本発明の効果を損なわない範囲で、これら以外の遷移金属元素を用いることもできる。また、含有する遷移金属元素は1種類ではなく、2種類以上であっても構わない。

## 【0026】

本発明に係る固体電解質における遷移金属元素Tの含有量としては、前記抗体電解質を構成する窒化リン酸リチウム中のリン原子(P)に対して、0.01～0.50原子%であることが望ましい。

## 【0027】

これは、0.01原子%未満の微少量の場合は、リン原子の還元を十分に抑制することができず、また、0.50原子%を超える場合は、逆に窒化リン酸リチウムの骨格構造が壊れ、固体電解質のイオン伝導性が低下して電子伝導性が増加してしまう恐れがあるためである。電子伝導性が増加した固体電解質を薄膜二次電池の固体電解質層に用いた場合、当該固体電解質層が充電状態において自己放電してしまう傾向にあるという問題がある。

## 【0028】

また、本発明に係る固体電解質は薄膜状であるのが好ましく、膜厚は適宜制御することができるが、0.1～10 $\mu$ mであるのが好ましい。

以下に、実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 【0029】

## 【実施例】

## 《実施例1～16および比較例1》

本発明に係る固体電解質における遷移金属元素の影響を評価するため、以下に説明するように、遷移金属元素を含有した窒化リン酸リチウムからなる固体電解質薄膜(Li<sub>2.8</sub>PO<sub>3.45</sub>N<sub>0.3</sub>-T<sub>0.2</sub>)を作製した。また、得られた固体電解質薄膜を固体電解質層として含む実験用セルを作製した。

## 【0030】

図1に、本実施例において作製した実験用セルの概略断面図を示した。図1に示すように、実験セルは、シリコン基板11、白金集電体層12、固体電解質層13、および白金集電体層14で構成した。

## 【0031】

まず、第1工程として、表面粗さが30nm以下の表面酸化された鏡面のシリ

コン基板 11 の所定の位置に、窓 (20 mm×10 mm) を有するメタルマスクを被せ、rf マグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を成膜し、膜厚 0.5  $\mu$ m の白金集電体層 12 を形成した。

#### 【0032】

第2工程として、メタルマスクの寸法を 15 mm×15 mm に変更し、白金集電体層 12 上に、2 時間の rf マグネトロンスパッタ法で窒化リン酸リチウム薄膜を形成し、膜厚 1.0  $\mu$ m の固体電解質層 13 を作製した。

#### 【0033】

このとき、ターゲットとしてはオルトリン酸リチウムと表 1 に示す遷移金属元素 T の 2 種類を用い、スパッタガスとしては窒素 (N<sub>2</sub>) を使用した。rf マグネトロンスパッタ法の条件は、チャンバー内圧 2.7 Pa、ガス導入量 10 sccm、およびオルトリン酸リチウムのターゲットのパワー 200 W とした。リン原子に対する遷移金属元素の含有量が 0.20 原子% となるように、オルトリン酸リチウムのターゲットおよび遷移金属元素 T のターゲットの rf パワーを制御した。

#### 【0034】

その後、第4工程として、固体電解質層 13 の上に、当該固体電解質層 13 からはみ出さないように 10 mm×10 mm の窓を有するメタルマスクを配置し、rf マグネトロンスパッタ法で白金からなる膜を成膜し、膜厚 0.5  $\mu$ m の白金集電体層 14 を形成した。

#### 【0035】

以上の方法で作製した実験用セルに対して、20℃ および 2 週間の条件で保存試験を行った。試験では、実験用セルを、湿度が 50% である部屋に設置した 20℃ の恒温槽の中に保存した。

#### 【0036】

イオン伝導度の経時変化を調べるため、実験用セルについて、作製直後、1 日保存後、2 日保存後、1 週間保存後、および 2 週間保存後に、交流インピーダンス測定を行った。交流インピーダンス測定は、平衡電圧をゼロとし、±10 mV の振幅、および 105 Hz から 0.1 Hz までの周波数領域を用いて行った。結

果を表1に示した。なお、イオン伝導度は、実験用セル作成直後のインピーダンスを100とし、これに対する指数として示した。

【0037】

【表1】

|       |           | イオン伝導度 |       |       |       |       |
|-------|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|
|       | 遷移金属元素    | 作製直後   | 1日後   | 2日後   | 1週間後  | 2週間後  |
| 実施例1  | チタン(Ti)   | 100.00 | 85.42 | 79.86 | 72.22 | 71.53 |
| 実施例2  | バナジウム(V)  | 100.00 | 90.14 | 83.10 | 73.94 | 73.24 |
| 実施例3  | クロム(Cr)   | 100.00 | 87.10 | 80.65 | 76.61 | 75.81 |
| 実施例4  | マンガン(Mn)  | 100.00 | 90.34 | 84.09 | 73.30 | 72.73 |
| 実施例5  | 鉄(Fe)     | 100.00 | 91.88 | 84.38 | 72.50 | 71.88 |
| 実施例6  | コバルト(Co)  | 100.00 | 91.26 | 83.06 | 75.41 | 74.86 |
| 実施例7  | ニッケル(Ni)  | 100.00 | 86.29 | 82.29 | 75.43 | 74.86 |
| 実施例8  | 銅(Cu)     | 100.00 | 88.36 | 82.54 | 76.72 | 76.19 |
| 実施例9  | ニオブ(Nb)   | 100.00 | 85.71 | 80.00 | 74.29 | 73.57 |
| 実施例10 | モリブデン(Mo) | 100.00 | 92.04 | 84.58 | 77.11 | 76.62 |
| 実施例11 | ルテニウム(Ru) | 100.00 | 88.54 | 82.80 | 75.80 | 75.16 |
| 実施例12 | 銀(Ag)     | 100.00 | 89.12 | 82.38 | 74.09 | 73.58 |
| 実施例13 | タンタル(Ta)  | 100.00 | 87.05 | 76.26 | 71.94 | 71.22 |
| 実施例14 | タングステン(W) | 100.00 | 92.56 | 84.65 | 78.60 | 78.14 |
| 実施例15 | 白金(Pt)    | 100.00 | 87.25 | 79.41 | 75.00 | 74.51 |
| 実施例16 | 金(Au)     | 100.00 | 89.70 | 84.24 | 76.97 | 76.36 |
| 比較例1  | 無し        | 100.00 | 71.43 | 50.0  | 35.71 | 14.29 |

【0038】

表1に示す結果より、遷移金属元素を含有した窒化リン酸リチウムからなる本発明に係る固体電解質においては、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素を含まない従来の固体電解質においては、保存により大きくイオン伝導性が低下している。

以上より、遷移金属元素を含有した窒化リン酸リチウムからなる本発明に係る固体電解質を用いると有効であることがわかる。

【0039】

## 《比較例 2 および実施例 17～24》

本実施例においては、遷移金属元素としてタングステン (W) を用い、リン原子 (P) に対するタングステンの含有量を表 2 に示す値に変化させた他は、実施例 1 と同様にして、実験用セルを作製し、その評価を行った。

インピーダンス測定は、実験用セルの作製直後と 2 週間保存後に行った他は、実施例 1 と同様に行った。また、電子伝導度を調べるため、作製直後の実験用セルに、平衡電圧から +1.0 V の電圧を印加し、1 時間後に流れる電流を測定した。表 2 には、イオン伝導度に対する電子伝導度の割合である電子伝導度比率を示した。結果を表 2 に示した。

【0040】

【表 2】

|        | W 含有量 (原子%) | イオン伝導度 |       | 電子伝導度    |
|--------|-------------|--------|-------|----------|
|        |             | 作製直後   | 2 週間後 |          |
| 比較例 2  | 0           | 100.00 | 15.07 | 5.91E-07 |
| 実施例 17 | 0.005       | 100.00 | 31.95 | 6.14E-07 |
| 実施例 18 | 0.01        | 100.00 | 72.90 | 6.07E-07 |
| 実施例 19 | 0.05        | 100.00 | 77.31 | 6.20E-07 |
| 実施例 20 | 0.10        | 100.00 | 77.88 | 6.50E-07 |
| 実施例 21 | 0.20        | 100.00 | 78.14 | 6.28E-07 |
| 実施例 22 | 0.50        | 100.00 | 74.65 | 8.08E-07 |
| 実施例 23 | 0.52        | 100.00 | 71.50 | 2.63E-06 |
| 実施例 24 | 0.60        | 100.00 | 70.95 | 4.52E-03 |

【0041】

表 2 に示す結果より、遷移金属元素の含有量が 0.01 原子% 以上の場合は、保存によるイオン伝導度の大きな変化は見られない。しかし、遷移金属元素の含有量が 0.005 原子% の場合は、保存により大きくイオン伝導性が低下している。また、遷移金属元素の含有量が 0.50 原子% 以下の場合、電子伝導度比率が非常に低い、0.50 原子% 以上となると電子伝導度比率が大きくなっている。

以上より、遷移金属元素を含有する窒化リン酸リチウムからなる本発明に係る固体電解質において、遷移金属元素のリン原子に対する含有量が0.01～0.50原子%であるとよいことがわかる。

#### 【0042】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、遷移金属を含有することを特徴とする窒化リン酸リチウムからなる固体電解質を用いることにより、湿潤雰囲気下で電気化学的な特性劣化を抑制することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

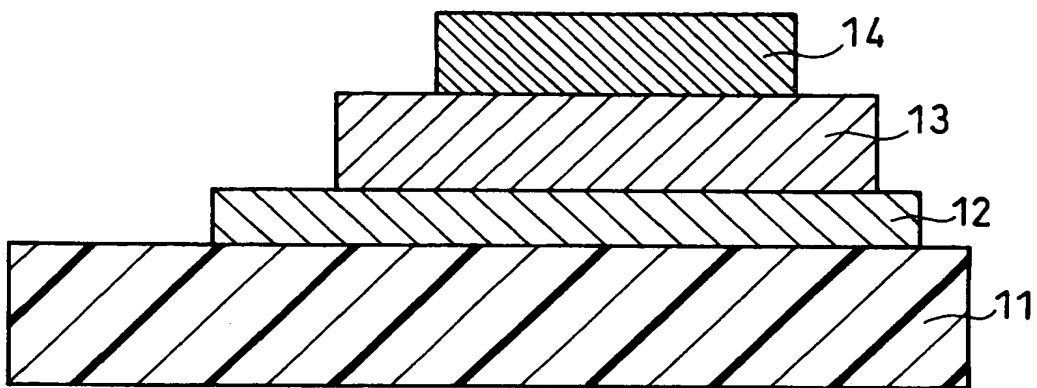
本発明の実施例において作製した実験用セルの概略断面図である。

#### 【符号の説明】

- 11 シリコン基板
- 12 白金集電体層
- 13 固体電解質層
- 14 白金集電体層

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒化リン酸リチウムからなる固体電解質を用いる電子において、リン原子の還元による充放電特性、保存特性および充放電サイクル特性などの低下を抑制する。

【解決手段】 チッ化リン酸リチウムに遷移金属元素を含ませることによって固体電解質を構成する。

【選択図】 なし



認定・付加情報

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 7 0 |
| 受付番号    | 5 0 2 0 1 7 9 6 1 4 4    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 第五担当上席 0 0 9 4           |
| 作成日     | 平成 1 4 年 1 1 月 2 8 日     |

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月27日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 4 4 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社